

PCT

WORLD ORGANISATION FÜR GEISTIGE EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 301/32

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/19069**

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

29. Mai 1997 (29.05.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT EP96 04818

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1996 (05.11.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 42 829 3

17. November 1995 (17.11.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser USA): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE DE), D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für USA): BESSLING, Bernd (DE DE), Saarlandstrasse 5, D-67269 Grünstadt (DE), ZECK, Sebastian (DE DE), An der Quelle 25, D-67251 Freinsheim (DE), PLÜCKHAN, Jürgen (DE DE), Bensheimer Ring 19b, D-67227 Frankenthal (DE), MAYER, Thomas (DE DE), Mandelring 53, D-67157 Wachenheim (DE), LOFFLER, Ulrich (DE DE), Heckenrotstrasse 12, D-67125 Darmstadt-Schauernheim (DE), SPIEGEL, Gunter (DE DE), Bockstrasse 1, D-67549 Worms (DE), BALLENWEG, Rubens (DE DE), Schollstrasse 10, D-69469 Weinheim (DE), BRUDI, Gerhard (DE DE), Weimarer Strasse 75, D-67071 Ludwigshafen (DE), GIESELBERG, Klaus (DE DE), Heinestrasse 1, D-67229 Laumersheim (DE), HILPRECHT, Lutz (DE DE), Borsigstrasse 7, D-67063 Ludwigshafen

(DE) TERJUNG, Winfried (DE DE), Von Tretha-Strasse 78, D-46149 Oberhausen (DE), AUER, Heinz (DE DE), Albrecht-Dürer-Strasse 12, D-68809 Neulußheim (DE), POIT, Axel, Werner (DE DE), Burgunderweg 4a, D-67146 Deidesheim (DE), SCHOLL, Stephan (DE DE), Wellsring 62, D-67098 Bad Durkheim (DE)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT D-67056 Ludwigshafen (DE)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: PROCESS FOR DISTILLING ETHYLENE OXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DESTILLATION VON ETHYLENOXID

(57) Abstract

A process is proposed for distilling ethylene oxide from a mixture containing ethylene oxide in a column at an absolute pressure of 2-10 bar and a temperature of 20-180 °C; pure ethylene oxide is removed at the top or through a side discharge in the column and distillation takes place in a column divided up internally into a number of successive zones with structured sheet metal packs or piles of fillers, one or more quenching systems located outside the column being allocated to said zones.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Destillation von Ethylenoxid aus einem Ethylenoxid enthaltenden Gemisch in einer Kolonne bei einem absoluten Druck von 2 bis 10 bar und einer Temperatur von 20 bis 180 °C, indem man reines Ethylenoxid über Kopf oder über einen Seitenabzug der Kolonne abzieht, wobei man die Destillation in einer Kolonne vornimmt, die in ihrem Inneren mehrere hintereinander angeordnete Zonen mit strukturierten Metallblechpackungen oder Schüttungen von Fullkörpern aufweist, wobei diesen Zonen ein oder mehrere außerhalb der Kolonne angebrachte Löschsysteme zugeordnet sind

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbogen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Grenzland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonia	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mal	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Destillation von Ethylenoxid

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Destillation von Ethylenoxid aus einem Ethylenoxid enthaltenden Gemisch in einer Kolonne, wobei man reines Ethylenoxid über Kopf oder über einen Seitenabzug im Verstärkungsteil der Kolonne abzieht.

10

Ethylenoxid kann durch Oxidation von Ethylen mit Sauerstoff hergestellt werden. Dabei findet die Oxidation in der Regel in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 230 bis 270°C statt

15 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 th Ed., Vol. A 10, Seiten 117 bis 135).

Der bei der Ethylenoxidherstellung resultierende Reaktionsaustrag der Ethylenoxid, Ethylen, Kohlendioxid, Acetaldehyd sowie Leichtsieder, wie Methan, enthält, wird mit Wasser behandelt, um auf diese Weise Ethylenoxid abzutrennen. Aus dem dabei erhaltenen Ethylenoxid und Wasser enthaltenden Gemisch kann nach Ausschleusung der Leichtsieder Ethylenoxid destillativ in reiner Form gewonnen werden.

20

Aufgrund seiner hohen Reaktivität ist Ethylenoxid ein bedeutendes Zwischenprodukt in der chemischen Industrie. Es dient beispielsweise zur Synthese von Ethylenglykol, Ethylenglykolethern, Oligo- oder Polyethylenglykolen oder Ethanolaminen.

25

Andererseits stellt die hohe Reaktivität des Ethylenoxids ein technisches Problem bei seiner Destillation dar, da es unter den dort herrschenden Bedingungen unter der Einwirkung einer Zündquelle explosionsartig zerfallen kann. Zudem kann es, wie bereits 30 ausgeführt, mit dem ebenfalls vorhandenen Wasser zur Bildung von Glykolen kommen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Destillation von Ethylenoxid aus einem Ethylenoxid enthaltenden Gemisch bereitzustellen, bei dem die Zerfallsreaktion von Ethylenoxid, insbesondere in ihrem Anfangsstadium, vollständig unterdrückt oder abgebrochen wird.

Es wurde nun gefunden, daß die Destillation von Ethylenoxid aus einem Ethylenoxid enthaltenden Gemisch in einer Kolonne bei einem absoluten Druck von 2 bis 10 bar und einer Temperatur von 20 bis 180°C wobei man reines Ethylenoxid in flüssigem oder gasförmigem

Aggregatzustand über Kopf oder über einen Seitenabzug im Verstärkungsteil der Kolonne abzieht, vorteilhaft gelingt, wenn man das Gemisch durch mehrere hintereinander angeordnete Zonen mit strukturierten Metallblechpackungen oder Schuttungen von Füllkörpern 5 führt, von denen wenigstens eine mit einem Loschsystem verbunden ist, über das von außerhalb der Kolonne ein flüssiges, mit Ethylenoxid mischbares Loschmittel in die Zone(n) geleitet wird, sobald der Druck in der Kolonne einen Grenzwert übersteigt.

10 Vorzugsweise stammt das zu destillierende Gemisch aus der Ethylenoxidsynthese und enthält neben Ethylenoxid noch Wasser. Weitere Bestandteile können in diesem Fall z.B. Ethylenglykol, Oligoethylenglykole, Aldehyde, wie Formaldehyd oder Acetaldehyd, oder Methan sein.

15

Es ist aber auch möglich, solche Gemische im erfindungsgemäßen Verfahren zu destillieren, die neben Ethylenoxid z.B. Methanol, Glykole, Mono-, Di- oder Triethanolamin oder C₁-C₄-Mono- oder Dialkylethanolamine enthalten.

20

Bevorzugt enthält das zu destillierende Gemisch, jeweils bezogen auf sein Gewicht, 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, Ethylenoxid und 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-%, Wasser. Weiterhin kann das Gemisch, jeweils bezogen 25 auf sein Gewicht, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% Ethylenglykol sowie 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% Acetaldehyd enthalten. Es versteht sich, daß die Summe der Bestandteile des Gemisches jeweils 100 Gew.-% beträgt.

30

Erfindungsgemäß wird das neue Verfahren in einer Kolonne, vorzugsweise mit Verstärkungsteil, vorgenommen. Geeignete Kolonnen sind übliche, an sich bekannte Destillationskolonnen, wie sie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Band B3, Seiten 4-82 bis 4-94, oder in Klaus Sattler "Thermische 35 Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate", Verlag Chemie, 1988, Seiten 25 bis 27, beschrieben sind.

Die Kolonnen weisen in ihrem Inneren mehrere hintereinander angeordnete Zonen mit strukturierten Metallblechpackungen oder

40

Schuttungen von Füllkörpern auf. Von zentraler Bedeutung ist, daß durch die besondere Führung des zu destillierenden Gemisches durch diese Zonen eine sehr gute destillative Trennwirkung erreicht wird und auch dem Zerfall von Ethylenoxid entgegen gewirkt werden kann. Es kann dabei von Vorteil sein, im Inneren der Kolonne 45 zusätzliche Zonen mit strukturierten Metallblechpackungen oder

Schüttungen von Füllkörpern vorzusehen, die nur als Siefallsperren wirken.

Geeignete Füllkörper sind z.B. die an sich bekannten Raschig-
5 ringe, Pallringe oder Bialeckiringe aus Metall oder Keramik als
Trennmaterial.

Geeignete strukturierte Metallblechpackungen sind ebenfalls
bekannt und beispielsweise unter der Bezeichnung Gempak® (Glitsch,
10 Inc. Dallas, TX, U.S.A.), Mellapak® (Gebr. Sulzer, Winterthur,
Schweiz) oder Relapak handelsüblich. Sie sind z.B. in Ullmann's
Encyclopedia (loc. cit.) oder in Reinhard Billet "Packed Towers
in Processing and Environmental Technology", Verlag Chemie,
Weinheim, 1995, Seiten 25 bis 27, beschrieben.

15

Neben diesen Zonen weist die Destillationskolonne noch an sich
übliche Sammlier- und Verteilersysteme auf.

Die spezifische Oberfläche einer Zone mit strukturierten Metall-
20 blechpackungen beträgt in der Regel 100 bis 1000 m², vorzugsweise
125 bis 750 m², jeweils bezogen auf einen m³ der Metallblech-
packungszone.

Die spezifische Oberfläche einer Schüttungszone von Füllkörpern
25 beträgt in der Regel 100 bis 1000 m², bezogen auf einen m³ der
Schüttungszone.

Vorzugsweise nimmt man die Destillation in einer Kolonne vor, die
mehrere Zonen von strukturierten Metallblechpackungen aufweist.

30

Besonders vorteilhaft führt man das neue Verfahren in einer Ko-
lonne durch, die 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15, insbesondere 4
bis 8 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6, dieser Zonen mit
strukturierten Metallblechpackungen aufweist.

35

Die Höhe der einzelnen Packungszonen beträgt 1 bis 15 m, vorzugs-
weise 3 bis 8 m.

Die Zonen mit Metallblechpackungen oder Schüttungen von Füll-
40 korpern sind mit einem oder mehreren außerhalb der Kolonne ange-
brachte Loschsystemen, die ein Loschmittel enthalten, verbunden.

Das Loschsystem, in der Regel ein mit dem Loschmittel gefüllter
Behälter, der zusätzlich geringe Menge eines Inertgases, z. B.
45 Stickstoff, enthalten kann, ist mittels Rohrleitungen und an sich
bekannten Meß- und Regelvorrichtungen mit der Kolonne verbunden.
Das Loschmittel kann dabei z.B. nach dem Öffnen von Ventilen

mittels Pumpen in die Kolonne geleitet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens sind die Loschsysteme oberhalb der obengenannten Zonen angebracht. Man macht sich auf diese Weise den hydrostatischen Druck des Loschmittels beim Loschvorgang zunutze.

Zur optimalen Verteilung des Loschmittels in der Kolonne können vorteilhaft die in der Kolonne befindlichen üblichen Sammler- und Verteilersysteme verwendet werden.

10

Als Loschmittel können Flüssigkeiten, die mit Ethylenoxid mischbar sind, verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man ein wässriges Medium als Loschmittel. Insbesondere ist Wasser als Loschmittel zu nennen. Das Loschwasser (z.B. Kühlwasser oder Flußwasser) kann dabei noch Hilfsmittel, z.B. Frostschutzmittel, enthalten.

Ein explosionsartiger Zerfall von gasförmigem Ethylenoxid ist mit einem Druckanstieg bis zum Zehnfachen des Anfangsdruckes verbunden. Findet ein Zerfall von flüssigem Ethylenoxid statt, kann durch die entstehenden Zerfallsgase ein noch hoherer Druck erreicht werden. Beim Überschreiten eines einstellbaren Grenzwertes für den Druck wird der Loschvorgang ausgelöst. Im allgemeinen liegt der Grenzwert dabei 0,01 bis 4 bar, vorzugsweise 0,1 bis 2 bar, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 bar und insbesondere ca. 0,5 bar über dem Betriebsdruck in der Kolonne. Nach einem Zeitraum von ca. 5 bis 60 Sekunden, vorzugsweise ca. 15 Sekunden tritt das Loschmittel in die Packungszonen ein.

30 Bei einem Zerfall der nach unten fortschreitet, bewegt sich die Zerfallsfront schneller als die Löschfront. Der Zerfall wird hier erst in der darunterliegenden Packungszone gestoppt, da dieser Bereich bereits mit Loschmittel gespült wurde und deshalb die dort herrschenden Bedingungen keinen weiteren Zerfall von 35 Ethylenoxid mehr zulassen. Bei einem Zerfall der sich nach oben bewegt, laufen die Zerfallsfront und die Löschfront aufeinander zu und treffen aufeinander, woraus dann der Loschvorgang resultiert.

40 Bevorzugt wird beim Loschvorgang soviel Loschmittel, vorzugsweise Wasser, in die Kolonne eingeleitet, daß das Gewichtsverhältnis Ethylenoxid:Loschmittel in dem zu loschenden Bereich zwischen zwei Packungszonen bei der Loschung unterhalb von 80:20, vorzugsweise unterhalb von 70:30, liegt.

45

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der jede Zone mit Metallblechpackungen oder Schuttungen von Fullkörpern mit einem separaten Loschsystem verbunden ist.

5 Es ist von Vorteil den Loschmittelbehälter des obersten Loschsystems größer auszulegen als die Behälter der restlichen Loschsysteme. Bei ca. 1,5- bis 2-facher Auslegung dieses Behälters ist sichergestellt, daß ein Nachlauf von Loschmittel in der gesamten Kolonne erfolgen kann, wodurch der Loschvorgang zusätzlich intensiviert wird.
10

Im erfindungsgemäßen Verfahren, das in kontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt wird, wird das zur Destillation gelangende, 15 Ethylenoxid enthaltende Gemisch in ca. 30 bis 80 %, vorzugsweise ca. 50 %, der Kolonnenhöhe, jeweils gemessen vom Fuß der Kolonne, in die Kolonne geleitet. Das Rücklaufverhältnis beträgt 1,5:1 bis 6:1, vorzugsweise 2,5:1 bis 3,5:1. Die Destillation wird bei einem absoluten Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise 2,5 bis 4 bar, und bei einer Temperatur von 10 bis 180°C, vorzugsweise 30 20 bis 150°C, vorgenommen.

Reines Ethylenoxid wird als Kopfabzug oder über einen Seitenabzug im Verstärkungsteil der Kolonne abgezogen.

25 Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der reines Ethylenoxid in gasförmigem Aggregatzustand über Kopf oder in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand über einen Seitenabzug abgezogen wird.

Wenn Ethylenoxid über einen Seitenabzug im Verstärkungsteil der 30 Kolonne abgezogen wird, so können vorteilhaft Leichtsieder, z.B. Formaldehyd, als Kopfprodukt abgezogen werden.

Bei der Destillation eines Ethylenoxid und Wasser enthaltenden 35 Gemisches wird in der Regel Wasser im Sumpf der Kolonne abgezogen.

Bei der Destillation eines Ethylenoxid, Wasser und Acetaldehyd enthaltenden Gemisches wird vorzugsweise reines Ethylenoxid über Kopf der Kolonne, ein Gemisch, enthaltend Acetaldehyd, Ethylenoxid und Wasser, über einen Seitenabzug im Abtriebsteil der 40 Kolonne und Wasser im Sumpf der Kolonne abgezogen.

Bei der Destillation eines Ethylenoxid, Wasser, Formaldehyd und Acetaldehyd enthaltenden Gemisches wird vorzugsweise ein Gemisch 45 aus Formaldehyd und Ethylenoxid über Kopf der Kolonne, reines Ethylenoxid über einen Seitenabzug im Verstärkungsteil der Kolonne, ein Gemisch, enthaltend Acetaldehyd, Ethylenoxid und

Wasser, über einen Seitenabzug im Abtriebsteil der Kolonne und Wasser im Sumpf der Kolonne abgezogen.

Die zur Destillation benötigte Warmemenge kann auf verschiedene Weise zugeführt werden. Beispielsweise kann sie bei der Destillation eines Ethylenoxid und Wasser enthaltenden Gemisches im Sumpf der Kolonne, im Abtriebsteil der Kolonne oder durch Erwärmen des zu destillierenden Gemisches (Feed) zugeführt werden. Bei der Destillation von einem Ethylenoxid und Wasser enthaltenden Gemisch ist es von besonderem Vorteil, die Warmezufuhr im Abtriebsteil der Kolonne oder durch Erwärmen der Feeds vorzunehmen, da durch das waßrige System inherent ein Loschmittel vorhanden ist, das dem Zerfall von Ethylenoxid entgegenwirkt.

15 Eine besonders bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, die Destillation in einer Kolonne vorzunehmen, die ummantelt ist, wobei der Zwischenraum zwischen Kolonne und Mantel mit einem inerten Gas, z.B. Kohlendioxid oder Stickstoff, vorzugsweise Stickstoff, gespült wird. Mit diesen Maßnahmen läßt sich ein zusätzlicher Schutz gegenüber externen Zündquellen, die den explosionsartigen Zerfall von Ethylenoxid initiieren können, erreichen.

Mittels des neuen Verfahrens gelingt es in vorteilhafter Weise, 25 Ethylenoxid in kontinuierlicher Arbeitsweise aus einem Ethylenoxid enthaltenden Gemisch zu destillieren, wobei sichergestellt ist, daß wenn ein spontaner Zerfall von Ethylenoxid erfolgt, dieser sofort unter Kontrolle gebracht werden kann, ohne daß es zur explosionsbedingten Zerstörung der Destillationsanlage kommt.

30 Die Reinheit des im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Ethylenoxid ist sehr hoch. Beispielsweise erhält man bei der Destillation eines bei der Synthese von Ethylenoxid anfallenden waßrigen, Ethylenoxid enthaltenden Reaktionsgemisches Ethylenoxid, dessen Gehalt an Acetaldehyd höchstens 30 ppm, der an 35 Wasser höchstens 60 ppm beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Destillation von Ethylenoxid aus einem Ethylen-
5 oxid enthaltenden Gemisch in einer Kolonne bei einem abso-
luten Druck von 2 bis 10 bar und einer Temperatur von 20 bis
180°C, wobei man reines Ethylenoxid in flüssigem oder gas-
förmigem Aggregatzustand über Kopf oder über einen Seiten-
10 abzug im Verstärkungsteil der Kolonne abzieht, dadurch
gekennzeichnet, daß man das Gemisch durch mehrere hinter-
einander angeordnete Zonen mit strukturierten Metallblech-
packungen oder Schüttungen von Füllkörpern führt, von denen
wenigstens eine mit einem Löschsystem verbunden ist, über
15 das von außerhalb der Kolonne ein flüssiges, mit Ethylenoxid
mischbares Löschmittel in die Zone(n) geleitet wird, sobald
der Druck in der Kolonne einen Grenzwert übersteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
ein Gemisch destilliert, das Ethylenoxid und Wasser enthält.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
ein Gemisch destilliert, das, bezogen auf sein Gewicht, 10
bis 90 Gew.-% Ethylenoxid und 90 bis 10 Gew.-% Wasser ent-
hält.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
spezifische Oberfläche einer Zone mit strukturierten Metall-
blechpackungen 100 bis 1000 m² je m³ der Metallpackungszone
beträgt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
spezifische Oberfläche einer Zone mit Schüttungen von Füll-
körpern 100 bis 1000 m² je m³ der Schüttungszone beträgt.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Destillation in einer Kolonne vornimmt, die mehrere Zonen
mit strukturierten Metallblechpackungen aufweist.
- 40 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Destillation in einer Kolonne durchführt, die 2 bis
20 Zonen mit strukturierten Metallblechpackungen aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jede Zone mit Metallblechpackungen oder Schüttungen von Füllkörpern mit einem separaten Löschsystem verbunden ist.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein waßriges Medium als Löschmittel verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Löschmittel in die Zone(n) geleitet wird, sobald der Druck in der Kolonne den Betriebsdruck um 0,01 bis 4 bar übersteigt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 96/04613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D301/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 50 254 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 22 May 1980 see the whole document ---	1-10
X	DE 29 46 080 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 27 May 1981 see the whole document ---	1-10
P, X	CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK, vol. 67, no. 12, December 1995, pages 1614-1618, XP000542505 BESSLING B., LOEFFLER U., POLT A.: "Ethylenoxid-Reindestillation: Durch eine ganzheitliche Betrachtungsweise zu einem integrierten Verfahrens- und Sicherheitskonzept" see the whole document ---	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

31 January 1997

Date of mailing of the international search report

04.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: + 31 70 340-2040, Tx 31 631 epo nl
Fax: + 31 70 340-3016

Authorized officer

Lauro, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Date of filing: April 14, 1996

PCT/EP 96/04818

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation or document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, vol. A10, 1987, 5TH ED., pages 117-135, XP002024218 cited in the application see page 127-128 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information in this document is confidential

PCT/EP/46/04813

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2850254	22-05-80	AT-B- 374192 AU-B- 531880 AU-A- 5295879 CA-A- 1148334 DE-A- 2946080 EG-A- 14778 EP-A- 0011126 JP-A- 55108863 SU-A- 1118288	26-03-84 08-09-83 29-05-80 21-06-83 27-05-81 31-03-85 28-05-80 21-08-80 07-10-84
DE-A-2946080	27-05-81	DE-A- 2850254 AT-B- 374192 AU-B- 531880 AU-A- 5295879 CA-A- 1148334 EG-A- 14778 EP-A- 0011126 JP-A- 55108863 SU-A- 1118288	22-05-80 26-03-84 08-09-83 29-05-80 21-06-83 31-03-85 28-05-80 21-08-80 07-10-84

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Deutsche Patent- und Markenbehörde

PCT/EP 96/04818

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D301/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationsystem und Klassifikationsimbole):
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
X	DE 28 50 254 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 22.Mai 1980 siehe das ganze Dokument ---	1-10
X	DE 29 46 080 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 27.Mai 1981 siehe das ganze Dokument ---	1-10
P,X	CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK, Bd. 67, Nr. 12, Dezember 1995, Seiten 1614-1618, XP000542505 BESSLING B., LOEFFLER U., POLT A.: "Ethylenoxid-Reindestillation: Durch eine ganzheitliche Betrachtungsweise zu einem integrierten Verfahrens- und Sicherheitskonzept" siehe das ganze Dokument ---	1-10
	-/-	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachlegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31.Januar 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.03.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epc nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauro, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

DE 1. Klasse, Aktenzeichen

PCT/EP 95/04818

Fortsetzung ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Berechnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Bd. A10, 1987, 5TH ED., Seiten 117-135, XP002024218 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 127-128 -----	1-10

A	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Bd. A10, 1987, 5TH ED., Seiten 117-135, XP002024218 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 127-128 -----	1-10
---	---	------

1

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

DE-A-2850254

PCT/EP 96/04813

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2850254	22-05-80	AT-B- 374192 AU-B- 531880 AU-A- 5295879 CA-A- 1148334 DE-A- 2946080 EG-A- 14778 EP-A- 0011126 JP-A- 55108863 SU-A- 1118288	26-03-84 08-09-83 29-05-80 21-06-83 27-05-81 31-03-85 28-05-80 21-08-80 07-10-84
DE-A-2946080	27-05-81	DE-A- 2850254 AT-B- 374192 AU-B- 531880 AU-A- 5295879 CA-A- 1148334 EG-A- 14778 EP-A- 0011126 JP-A- 55108863 SU-A- 1118288	22-05-80 26-03-84 08-09-83 29-05-80 21-06-83 31-03-85 28-05-80 21-08-80 07-10-84